

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05134

研究課題名(和文)量子ビームによる高分子ナノ構造制御とその応用に関する研究

研究課題名(英文)Control of polymer nanostructure by using a radiation technique and its applications

研究代表者

廣木 章博(Hiroki, Akihiro)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員

研究者番号：10370462

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子ビーム照射により生成する高分子の分子量や分岐・架橋構造を制御することで、エネルギーや医療の分野で有用な先端機能材料の開発を目指した。放射線グラフト技術による次世代アルカリ型燃料電池用高分子電解質膜の開発では、アニオン伝導性高分子に架橋構造を導入することにより、化学安定性(アルカリ耐性・ラジカル耐性)の向上に成功した。また、放射線治療用のポリマーゲル線量計の開発では、使用する化学薬品の濃度や組成比の最適化により、高感度化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により得られた知見は、今後の高イオン伝導、低含水、且つ高耐久性の電解質膜開発やポリマーゲル線量計材料の高度化の指針となるため、学術的にも意義がある。また、作製した高耐久アニオン伝導高分子電解質膜は、次世代蓄電池である亜鉛空気二次電池への適用も検討されており、将来、脱炭素社会の構築やSDGsの達成に貢献できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop advanced functional materials used in the fields of energy and medicine by controlling the molecular weight and crosslinking structure of the polymer by quantum beam irradiation. In the development of a polyelectrolyte membrane for next-generation alkaline fuel cells using radiation graft technology, we succeeded in improving chemical stability (alkali resistance / radical resistance) by introducing a crosslinked structure into an anionic conductive polymer. In the development of polymer gel dosimeters for radiotherapy, we succeeded in increasing the sensitivity by optimizing the concentration and composition ratio of the chemicals.

研究分野：高分子機能性材料

キーワード：高分子電解質膜 燃料電池 ポリマーゲル線量計 ゲル 量子ビーム 放射線グラフト重合 放射線ラジカル重合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、高価な白金を使用せず、コバルトや鉄などの安価な金属を触媒に使用できるアルカリ形燃料電池が注目を集めている。アルカリ形燃料電池の重要部材であるアニオン伝導高分子電解質膜(AEM)には、高イオン伝導性と低含水性、さらに高耐久性が求められる。研究代表者らは、放射線グラフト重合技術により高イオン伝導性のAEMを開発し、AEMとアニオン伝導アイオノマーで作製したアルカリ形燃料電池が良好な発電性能を示すことを報告している。しかし、燃料電池の作動環境下（強アルカリ条件）では、AEMは、水酸化物イオンや生成するヒドロキシラジカルにより劣化するため、更なる耐久性の向上が課題となっている。

炭素線治療などの高度放射線がん治療では、高い位置精度や線量精度が常に要求されることから、日々の品質保証・品質管理(QA/QC)が極めて重要となる。QA/QCにおける線量分布検証には、一般に、人体を模擬した材料と電離箱線量計が用いられているが、電離箱は点の線量計測であるため、連続した空間（大ボリュームの照射領域）の評価にはかなりの時間を要する。空間的な（3次元）線量分布を簡便に測定できる線量計として注目を集めているのがポリマーゲル線量計である。ポリマーゲル線量計は、線量に応じてゲル中にポリマーが生成・凝集することで白濁し、その白濁度合いから線量を見積もることができる。研究代表者らは、これまでに γ 線や炭素線など様々な量子ビームの治療線量を評価できる新規ポリマーゲル線量計を開発してきた。しかし、作製したポリマーゲル線量計は、線量率依存性を示し、昨今の医療現場での照射条件（高線量率・短時間照射）では白濁し難いことが明らかとなっており、実用化を目指す上で、更なる感度の向上が課題となっている。

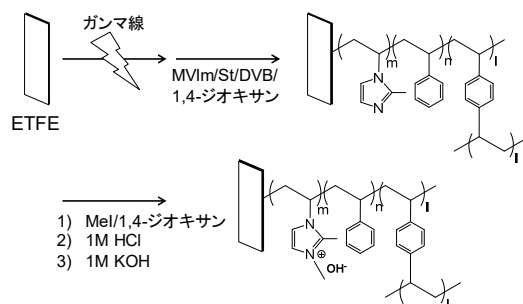
2. 研究の目的

本研究では、量子ビーム照射により生成する高分子の分子量や分岐・架橋構造に及ぼすモノマーの種類や濃度などの影響を明らかにし、エネルギーや医療分野で有用な先端機能材料の開発に資する。具体的には、高分子ナノ構造制御技術により、次世代アルカリ型燃料電池用高分子電解質膜の耐久性向上を目指す。また、高線量率・低線量条件下でも効率的に凝集・白濁する高分子ナノ構造体の形成を図ることで、高度放射線がん治療用のポリマーゲル線量計の高感度化を目指す。さらに、重合と架橋反応を同時に誘起できる量子ビームの特長を活かした高分子機能性材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

(1) アニオン伝導高分子電解質膜の作製とその特性評価

高分子ナノ構造制御によるアニオン伝導高分子電解質膜(AEM)に関する研究では、グラフト鎖に架橋構造を導入することで、化学的安定性（耐アルカリ性や耐ラジカル性）向上を試みた。AEMの作製手順をスキーム1に示す。アルゴン雰囲気下のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)にコバルト60線源からの γ 線を80 kGy照射した後、照射ETFE膜を2-メチルN-ビニルイミダゾール(MVIm)、スチレン(St)、ジビニルベンゼン(DVB)、1,4-ジオキサンから成るモノマー溶液に浸漬し、60°Cで最大5時間、グラフト重合反応を行った。ここで、溶液中のMVIm/St濃度(45/5 vol.%)を一定にして、DVB濃度を0-5 vol.%とした。グラフト反応後のETFE膜をN-メチル化し、次いでイオン交換反応を行うことで、架橋型AEMを得た。作製したAEMを80°C、1M水酸化カリウム水溶液に所定時間浸漬し、イオン伝導度の経時変化からAEMの耐アルカリ性を評価した。また、作製したAEMを80°Cのフェントン溶液（硫酸鉄2 ppmを含む3%過酸化水素水溶液）に8時間浸漬し、浸漬前後の重量変化から耐ラジカル性を評価した。



アニオン伝導性アイオノマーの開発に関する研究として、放射線グラフトにより作製したAEMのグラフト鎖と同じ化学構造をもつ高分子(アイオノマー前駆体)を放射線ラジカル重合により合成し、その分子量や分岐鎖構造の制御を試みた。モノマーにはMVImを選択し、溶媒にメタノール、1-プロパノール、ジオキサンを使用して所定濃度のモノマー溶液を調製した。コバルト60線源からの γ 線を様々な条件（線量率：最大10 kGy/h、線量：最大10 kGy、不活性ガス雰囲気

下)で照射し、放射線ラジカル重合を行った。得られた重合生成物をメタノール/ヘキサンを用いた再沈殿法により精製し、FT-IR や NMR 測定からポリ MVIIm の生成を確認した。

放射線グラフト重合技術により作製した AEM とアイオノマーを用いて、膜・電極接合体を作製し、水素-酸素を燃料として 60°Cでの発電性能試験を実施した。

(2) ポリマーゲル線量計の作製とその特性評価

ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) の濃厚水溶液 (20 wt.%, ペースト状) を厚さ 1 mm にプレス成膜した後、電子線 (2 MeV, 2 mA) を最大 50 kGy 照射した。得られた放射線架橋 HPC ゲルを水洗浄、そして真空乾燥した。乾燥 HPC ゲルを所定濃度のモノマー水溶液 (モノマー: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ポリエチレングリコールジメタクリレート (9G) と脱酸素剤: テトラキスヒドロキシメチルホスホニウムクロリド (THPC) から成る水溶液) に浸漬した。モノマー水溶液を含み膨潤した HPC ゲルをポリエチレン/ナイロン袋に入れ、真空パックし、シート状ポリマーゲル線量計とした。作製したポリマーゲル線量計に γ 線を最大 10 Gy 照射した。照射前後のサンプルの白濁度合いは、紫外可視分光光度計で測定した吸光度で評価した。

4. 研究成果

(1) 高耐久アニオン伝導電解質膜の開発

MVIIm/St/DVB をグラフトした ETFE のグラフト率とイオン交換容量は、それぞれ最大 97% と 1.9 mmol/g を示した。得られた架橋型 AEM は、60°C で最大 197 mS/cm のイオン伝導度を示した。同程度の含水率を示した架橋型 AEM と未架橋型 AEM のイオン伝導度を比較すると、架橋 AEM の方が、高いイオン伝導度を示すことが分かった。これは、架橋構造の導入により、良好なイオンチャンネルが形成されていることを示している。作製した AEM の耐アルカリ性試験の結果を図 1 に示す。架橋型 AEM の方が、イオン伝導度の低下は緩やかであり、400 時間後でも初期のイオン伝導度の 50% を維持していることが分かった。DVB 0.2 wt.% を含むモノマー溶液を用いて合成した架橋型 AEM のラジカル耐性試験の結果を図 2 に示す。架橋型 AEM の重量減少率は、未架橋型 AEM に比べ、約 1/4 にまで低下した。このように、グラフト鎖への架橋構造の導入により、AEM の化学的安定性 (耐アルカリ性および耐ラジカル性) を向上できた。

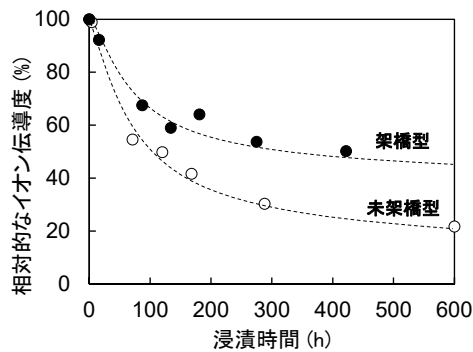


図 1 アルカリ水溶液への浸漬時間に対するイオン伝導度の変化

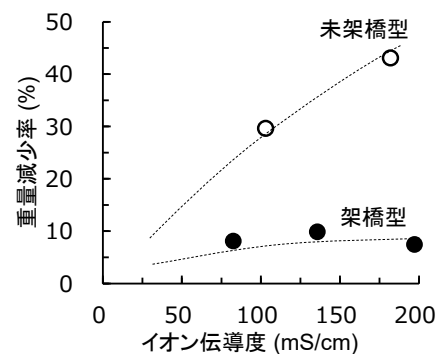


図 2 架橋型 AEM と未架橋型 AEM のイオン伝導度とフェントン溶液浸漬後の重量減少率の関係

作製したアイオノマー前駆体であるポリ MVIIm のメタノール溶液 (2 wt.%) の粘度を図 3 に示す。ポリ MVIIm の粘度は、 γ 線照射の線量率の増加に伴い、低下した。これは、高線量率ほど、生成するポリマーの分子量が低いからである。メタノール中での放射線重合により得たポリ 2MVIIm が最も高粘度を示した。ゼータサイザーによる溶液中のポリマー粒径評価の結果、平均粒径は線量率の増加に伴い小さく、その粒径分布は狭くなった。従って、調製溶媒や線量率により生成するポリマーの分子量や分岐鎖構造が制御できることが示唆された。

架橋型 AEM と未架橋型 AEM を用いて作製した燃料電池の発電性能を調べた結果、優れた耐アルカリ性・耐ラジカル性を示した架橋型 AEM の方が、出力密度 80

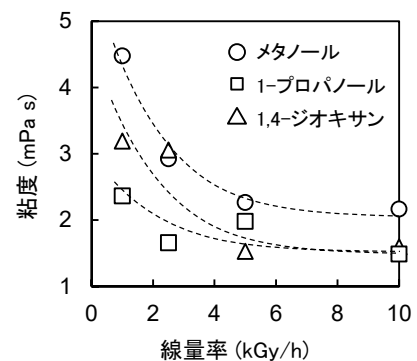


図 3 ポリ MVIIm の粘度に及ぼす線量率の影響

mW/cm²と低く（未架橋型 AEM の約 1/5 の出力密度）、グラフト鎖への架橋構造導入により発電性能が低下することが分かった。走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析装置を用いた AEM(C1 体)の元素分析の結果、膜断面は共にイオン交換基が一様に存在しているが、表面の官能基量は架橋型 AEM の方が未架橋型 AEM に比べ少ないことが分かった（図 4）。架橋型 AEM では、イオン伝導性を担う親水性官能基の密度が低く、表面が疎水性となったため、発電のポイントとなる良好な三相界面を形成できずに発電性能が著しく低下したと考えられる。今後、架橋型 AEM の表面官能基量の改善やカーボンブラックをコーティングするアイオノマーの構造最適化、良好な三相界面形成により、燃料電池性能の向上を図る。

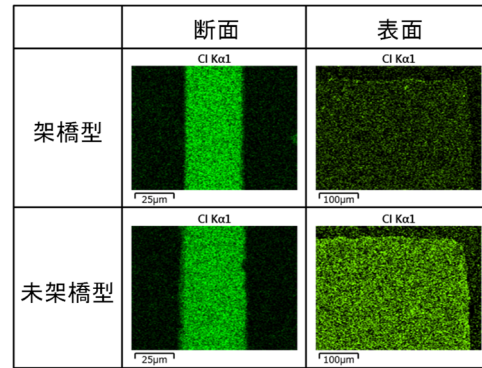


図 4 AEM 中のイオン交換基 (C1) の分布

(2) ポリマーゲル線量計の高感度化

HEMA 2 wt.%, 9G 3 wt.%, THPC 0.16 wt.%のモノマー水溶液を含むポリマーゲル線量計は、 γ 線照射により白濁し、白濁度合いの尺度である吸光度は、10 Gy までの線量増加に伴いほぼ直線的に増加した。3 Gy までの吸光度増加分から算出した放射線感度は、0.04 Abs./Gy であった。モノマー溶液中の HEMA と 9G 濃度を一定にし、THPC 濃度を調節して、放射線感度への影響を評価した結果を図 5 に示す。THPC 濃度 0.4 wt.%付近で、放射線感度は最大になることが分かった。また、HEMA と 9G の組成比を 2:3 で一定にして、全モノマー濃度が 2, 5, 10, 15, 25 wt.%のポリマーゲル線量計材料を作製し、 γ 線を 10 Gy 照射して、白濁化を評価した結果、HEMA 4 wt.%, 9G 6 wt.%, THPC 0.16 wt.%のサンプルで、吸光度は最大を示した（図 6）。全モノマー濃度がさらに高くなると、モノマーが溶媒の役割を果たし、生成ポリマーの凝集・白濁化を妨げているためと考えられる。このように、モノマーや脱酸素剤の濃度や組成比を制御することで、放射線に対する感受性を高くすることができた。

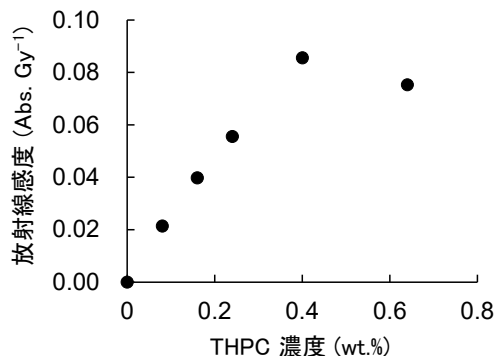


図 5 THPC 濃度と放射線感度の関係

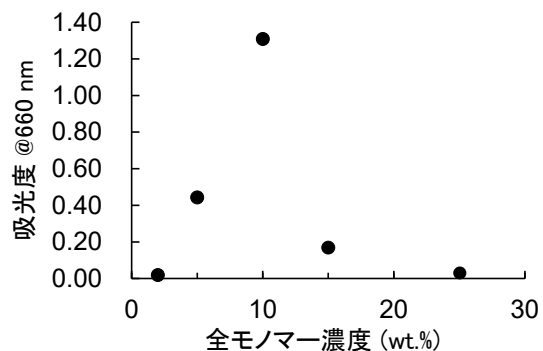


図 6 ポリマーゲル線量計の吸光度に及ぼす全モノマー濃度の影響

ポリマーゲル線量計の母材である HPC ゲルは、機械的強度が低く裂け易いため、モノマー水溶液を含み膨潤した HPC ゲルをポリエチレン/ナイロン袋に入れ、真空パックする際、破損しないように注意を要する。そこで、重合と架橋反応を同時に誘起できる量子ビームの特長を活かし HPC ゲルの機械的特性の改善を検討した結果、HPC 濃厚水溶液 (20 wt.%) に HEMA 等のモノマーを少量 (2 wt.%程) 添加して電子線照射することで、HPC ゲルの機械的特性 (破断強度と伸長率) を約 2 倍に高くすることができることを見出した。改良 HPC ゲルは、ポリマーゲル線量計の母材に利用するだけでなく、植物由来のセルロース誘導体を主成分とした環境に優しいソフトコンタクトレンズとしての応用が検討されている。

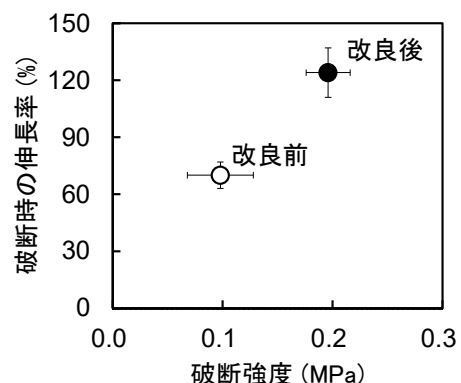


図 7 HPC ゲルの破断強度と伸長率の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroki Akihiro, Taguchi Mitsumasa	4. 巻 68
2. 論文標題 LET Effects of Polymer Gel Dosimeters Based on Radiation-crosslinked Gel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RADIOISOTOPES	6. 最初と最後の頁 277 ~ 283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3769/radioisotopes.68.277	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Yoshimura, A. Hiroki, H. C. Yu, Y. Zhao, H. Shishitani, S. Yamaguchi, H. Tanaka, and Y. Maekawa	4. 巻 573
2. 論文標題 Alkaline durable 2-methylimidazolium containing anion-conducting electrolyte membranes synthesized by radiation-induced grafting for direct hydrazine hydrate fuel cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Membr. Sci.	6. 最初と最後の頁 403-410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2018.12.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 廣木 章博、田口 光正	4. 巻 37
2. 論文標題 シート状ポリマーゲル線量計材料による3次元線量分布評価	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 医学物理	6. 最初と最後の頁 181-185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 廣木 章博	4. 巻 752
2. 論文標題 重粒子線治療用ポリマーゲル線量計の開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Isotope News	6. 最初と最後の頁 16-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yoshimura, Y. Zhao, S. Hasegawa, A. Hiroki, Y. Kishiyama, H. Shishitani, S. Yamaguchi, H. Tanaka, S. Koizumi, M. Appavou, A. Radulescu, D. Richter, and Y. Maekawa	4. 巻 13
2. 論文標題 Imidazolium-Based Anion Exchange Membranes for Alkaline Anion Fuel Cells: (2) Elucidation of the Ionic Structure and its Impact on Conducting Properties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 8463-8473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7SM01774J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroki Akihiro, Taguchi Mitsumasa	4. 巻 11
2. 論文標題 Development of Environmentally Friendly Cellulose Derivative-Based Hydrogels for Contact Lenses Using a Radiation Crosslinking Technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 9168 ~ 9168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app11199168	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 高松治文、吉村公男、廣木章博、前川康成
2. 発表標題 アルカリ耐性アニオン伝導電解質膜の創製研究
3. 学会等名 第63回放射線化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Hiroki, S. Okushima, K. Yoshimura, Y. Zhao, H. Shishitani, S. Yamaguchi, Y. Maekawa
2. 発表標題 Crosslinking Effects of Anion-conducting Polymer Electrolyte Membranes on their Properties
3. 学会等名 IMSTEC2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名	K. Yoshimura, Y. Zhao, A. Mahmoud, A. Hiroki, H. Shishitani, S. Yamaguchi, H. Tanaka, and Y. Maekawa
2. 発表標題	Structural Designs of Alkaline Durable Imidazolium-Containing Anion Conducting Membranes Prepared by Radiation-Induced Grafting for Pt-Free Fuel Cells
3. 学会等名	2019 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	吉村公男、Hwan-Chul Yu、Yue Zhao、廣木章博、猪谷秀幸、岸山佳央、山口進、田中裕久、前川康成
2. 発表標題	イミダゾリウム基を有する放射線グラフト型アニオン伝導膜の電解質膜特性と階層構造の関係
3. 学会等名	第62回放射線化学討論会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	A. Hiroki, K. Yoshimura, Y. Zhao, H. Shishitani, S. Yamaguchi, and Y. Maekawa
2. 発表標題	Properties of anion-conducting electrolyte membranes based on ETFE membrane and crosslinked graft polymers for fuel cells
3. 学会等名	Advanced Energy Materials 2018 (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	K. Yoshimura, Y. Zhao, A. Hiroki, H. Shishitani, S. Yamaguchi and Y. Maekawa
2. 発表標題	The Relationship between Membrane Properties and Hierarchical Structure of Radiation Grafted Anion Conducting Membranes
3. 学会等名	Advanced Energy Materials 2018 (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名 廣木章博、吉村公男、ザオユエ、猪谷秀幸、山口進、前川康成
2. 発表標題 架橋構造導入により改質したアニオン伝導性高分子電解質膜の化学的安定性
3. 学会等名 第28回MRS-J年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉村公男、Yu Hwanchul、ザオ ユエ、廣木章博、猪谷秀幸、山口 進、田中裕久、前川康成
2. 発表標題 グラフト型アニオン伝導電解質膜のグラフト鎖配列制御によるアルカリ耐性の向上
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長澤 尚胤 (Nagasawa Naotsugu) (00370437)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部・課長 (82502)	
研究分担者	木村 敦 (Kimura Atsushi) (60465979)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員 (82502)	
研究分担者	吉村 公男 (Yoshimura Kimio) (40549672)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------